

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-285112

⑤ Int.Cl.⁴

C 01 B 33/141

識別記号

庁内整理番号

7918-4G

⑩ 公開 昭和63年(1988)11月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

④ 発明の名称 高純度大粒子径シリカゾルの製造法

② 特願 昭62-119585

② 出願 昭62(1987)5月15日

⑦ 発明者 渡部 淑胤 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑦ 発明者 安藤 幹夫 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑦ 発明者 鏡宮 務 千葉県君津郡袖ヶ浦町北袖11番1 日産化学工業株式会社袖ヶ浦工場内

⑦ 出願人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

明細書

1. 発明の名称

高純度大粒子径シリカゾルの製造法

2. 特許請求の範囲

下記(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)及び(g)の各工程を包含することを特徴とする高純度大粒子径シリカゾルの製造法。

(a) SiO_2 として2～6重量%のアルカリ金属珪酸塩水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより、アルカリ金属イオンを除去した活性珪酸の水性コロイド溶液を得る工程。

(b) 得られた活性珪酸の水性コロイド溶液に酸を加えてpH 0～2.0に調整し、熟成した後、水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、続いて水酸型強塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、再び水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理することにより SiO_2 として2～6重量%の高純度活性珪酸の水性コロイド溶液を得る工程。

(c) 得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液に高純度アルカリ金属水酸化物水溶液を加えて、

SiO_2 として2～6重量%、pH 7～8、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$

(但し、Mはアルカリ金属原子であるK又はNaを表す。)モル比が100～300の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を得る工程。

(d) 上記(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液に高純度アルカリ金属水酸化物水溶液を加えることにより得られる $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が4.5以下である高純度アルカリ金属珪酸塩水溶液又はこれを濃縮若しくは希釈することにより得られる SiO_2 濃度8重量%以下の高純度アルカリ金属珪酸塩水溶液或いは高純度アルカリ金属水酸化物水溶液に、上記(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を、

$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が20～60となるまで90～150℃で充分な攪拌下に徐々に添加する工程。

(e) (d)工程に引き続き、(d)工程により得られた反応混合液を90～150℃で攪拌下反応を完結せしめる工程。

(f) (e)工程により得られた反応混合液に、該液中の前記アルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ

金属珪酸塩に由来するアルカリ当量の40~90%に相当する当量の酸を添加した後、得られた反応混合液を90~150℃で熟成する工程、(d)工程により得られたシリカゾルを微細多孔性膜により濃縮する工程。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高純度、特にアルミニウム及び鉄の含有率が著しく低い大粒子径シリカゾルの製造法に関する。

大粒子径シリカゾルは、一般にBET法による比表面積の測定値から算出される粒子径が約20m μ 以上であるコロイダルシリカの分散液であり、紙の表面処理剤、高分子材料の改質剤、フィルムの表面処理剤、研磨剤、触媒等に用いられているが、次第に高純度かつ高性能のものが要望され、例えば半導体材料の研磨用、フィルムの表面処理用、触媒用等には30~100m μ の粒径を有し、しかも粒径の揃った球形の粒子からなるシリカゾルが望まれている。

ている。

更に別の製造法として、特開昭61-158810号公報に、アルカリ珪酸塩の水溶液を、強酸型陽イオン交換樹脂で脱アルカリ処理し、珪酸液を得て、その液に酸を加えてpH2.5以下温度0~98℃の条件下で酸処理し、得られた酸性珪酸コロイド溶液中の不純物を分子量500~10000の限外濾過膜にて除去してオリゴ珪酸溶液とし、このオリゴ珪酸溶液の一部にアンモニアを加えて、pH7~10で60~98℃の温度に加熱してヒールゾルを調製し、このヒールゾルにオリゴ珪酸溶液の残部を、除々に滴下してコロイド粒子を成長させる方法が示されている。

一方、大粒子径シリカゾルの製造法としては、特開昭60-251119号公報に、SiO₂:1.5~8重量のアルカリ金属珪酸塩溶液に、pH2~5、SiO₂:2~6重量%の活性珪酸の溶液をSiO₂/M₂Oモル比2.0~4.0となるまで90~150℃で徐添し、同温度で反応を完結させた後、液中のアルカリ金属分を酸で部分中和し、再び90~150℃で熟成し、

(従来の技術)

高純度大粒子径シリカゾルの製造法としては、米国特許第2614995号明細書にアンモニア水溶液中で金属珪素を酸化することによる水性シリカゾルの製造法が、また、ジャーナル・オブ・コロイド・インターフェース・サイエンス(J.Colloid Interface Sci.) 第26巻第62~69頁(1968年)にアルコールとアンモニア水溶液の混合溶液中でオルト珪酸エチルを加水分解することによるオルガノシリカゾル製造法が示されている。

また、珪酸アルカリを原料とする高純度シリカゲルの製造法としては、特公昭41-3369号公報に珪酸アルカリの水溶液を酸型陽イオン交換樹脂で脱アルカリ処理し、珪酸ゾルを得て、そのゾルに硝酸を加えてpHを1.2とし、72時間常温で熟成後、酸型強酸性陽イオン交換樹脂及び水酸型陰イオン交換樹脂を通過させ、これに直ちにNaOHを加えてpH8.0に調節し、真空下80℃の温度で常に一定の液面を保ちながら蒸発濃縮し、Na₂O 0.3%, SiO₂ 2.5%の珪酸ゾルを得る方法が示され

限外濾過法で濃縮する方法が示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記米国特許第2614995号に記載の方法、ジャーナル・オブ・コロイド・インターフェース・サイエンスに記載の方法等では、原料である金属珪素、オルト珪酸エチルは高価であり、製造プロセスも複雑となり、製品は安価には得られない。またこれらの製造方法で得られたシリカ粒子は、小粒子径シリカ粒子の凝集によって生じた二次粒子であって、多孔質乃至非緻密質粒子である。そして結合力にも乏しく、用途はかなり制限される。

これに対し、珪酸アルカリを原料とする上記特公昭41-3369号に記載の方によると、安価に高純度のシリカゾルを得ることができるが、得られたシリカゾルの粒子径は20m μ 以下であり、その上このコロイド状シリカの粒径は不揃いとなり易い。上記特開昭61-158810号に記載の方法も、珪酸アルカリを原料とする方法であるが、得られたシリカゾルの粒子径はやはり20m μ 以下であり、長時間かけても20m μ 以上に成長させることが

できない。

上記特開昭60-251119号公報に記載の方法では、大粒子径シリカゾルは得られても、特別の高純度製品は得られない。一般に、珪酸アルカリを原料とする方法では、この用いられる珪酸アルカリが、天然珪石や天然珪砂をアルカリ熔融することによりつくられるため、不純物としてアルミニウム、鉄などが比較的多量に製品中に混入する。イオン交換法によってもこのアルミニウムや鉄等が完全に除去されないのは、これら金属がシリカの粒子内部に捕捉されていることによると考えられる。従って、これら金属を除くには、コロイダルシリカにまで成長する前の段階で除去するのがよいと考えられる。しかし、この段階は活性珪酸が溶解している段階であるから、処理中にゲル化現象が起り易い。

従って、本発明は、かかる従来法の難点を解消したものであって、平均粒子径が30~100mμであり、コロイダルシリカ粒子径がよく揃っており、高純度かつ安定なシリカゾルを効率よく安価

に製造できる方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の高純度大粒子径シリカゾルの製造法は、下記(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)及び(g)工程を包含することを特徴とする。

- (a) SiO_2 として2~6重量%のアルカリ金属珪酸塩水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより、アルカリ金属イオンを除去した活性珪酸の水性コロイド溶液を得る工程、
- (b) 得られた活性珪酸の水性コロイド溶液に酸を加えてpH 0~2.0に調整し、熟成した後、水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、続いて水酸型強塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、再び水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理することにより SiO_2 として2~6重量%の高純度活性珪酸の水性コロイド溶液を得る工程、
- (c) 得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液に高純度アルカリ金属水酸化物水溶液を加えて、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ として2~6重量%、pH 7~8、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、Mはアルカリ金属原子であるK又はNa

を表す。)モル比が100~300の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を得る工程、

(d) 上記(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液に高純度アルカリ金属水酸化物水溶液を加えることにより得られる $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が4.5以下である高純度アルカリ金属珪酸塩水溶液又はこれを濃縮若しくは希釈することにより得られる SiO_2 濃度8重量%以下の高純度アルカリ金属珪酸塩水溶液或は高純度アルカリ金属水酸化物水溶液に、上記(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が20~60となるまで90~150℃で充分な攪拌下に徐々に添加する工程、

(e) (d)工程に引き続き、(d)工程により得られた反応混合液を90~150℃で攪拌下反応を完結せしめる工程、

(f) (e)工程により得られた反応混合液に、該液中の前記アルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ金属珪酸塩に由来するアルカリ当量の40~90%に相当する当量の酸を添加した後、得られた

反応混合液を90~150℃で熟成する工程、
(g) (f)工程により得られたシリカゾルを微細多孔性膜により濃縮する工程。

本発明の(a)工程に用いられるアルカリ金属珪酸塩水溶液は、アルカリ金属珪酸塩を水に溶解させることによって容易に得られる強アルカリ性の液である。アルカリ金属珪酸塩は、カリウム又はナトリウム等の珪酸塩であり、これらは $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が異なる種々のものが知られているが、水に溶解させたとき完全な溶液が得られるものが好ましく、通常上記モル比として1~4.5程度のものが用いられる。またこれら用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、金属不純物としてアルミニウム、鉄などの含有量の少ない市販工業製品で充分である。特に安価入手し得る純度の良いモル比2~4程度の珪酸ナトリウムが好ましい。

本発明の(a)工程で得られる活性珪酸の水性コロイド溶液は、溶解珪酸及び粒子径3mμ以下の珪酸の低重合粒子が水中に共存する酸性の液である。

本発明の(b)工程で用いられる酸としては、無機

酸がよく、純度の高い市販工業製品の硫酸、塩酸、硝酸等が好ましく、特に金属不純物の除去率の高い硝酸が好ましい。

本発明の(c)工程で用いられる高純度アルカリ金属水酸化物としては、高純度の試薬級市販工業製品の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましく、特にシリカ粒子の成長に良い効果を与える水酸化カリウムが好ましい。

本発明の(f)工程で用いられる酸としては、無機酸、有機酸のいずれでもよいが、純度の高い市販工業製品の硫酸、塩酸、硝酸等が好ましく、特に反応容器がステンレス鋼製のときは硫酸が好ましい。これら用いられる酸は2～20%程度の水溶液であるものが更に好ましい。

本発明の(g)工程に用いられる微細多孔性膜は、通常コロイド粒子の分散液の濃縮に用いられる市販工業製品でよく、孔径として5～20mμ程度の限外濾過膜が好ましい。

本発明の(a)工程～(g)工程には、耐酸性、耐アルカリ性及び耐圧性の反応容器、強力攪拌機、温度

制御装置、定量ポンプ等を備えた樹脂被覆製又はステンレス鋼製の製造装置を用いることが好ましい。また、用いられる水素型陽イオン交換樹脂、水素型強酸性陽イオン交換樹脂、水酸型強塩基性陰イオン交換樹脂等は、いずれも市販工業製品でよい。

(作 用)

本発明の(a)工程は、アルカリ金属珪酸塩の希薄水溶液からアルカリ金属イオンを効率よく除去することにより活性珪酸の水性コロイド溶液を得る工程である。(b)工程は、この溶液に酸を添加し、pHを0～2.0にして、溶液中に存在する活性珪酸及び粒子径3mμ以下の珪酸の低重合粒子に抱き込まれている金属不純物をイオン化させ、溶液内に溶出させ、更に、アルミニウム、鉄等不純陽イオン及び陰イオンを除く工程である。この酸処理における熟成は、金属不純物の溶出効率とこの酸処理活性珪酸の水性コロイド溶液の安定性を考慮して、所要時間が決まる。この所要時間は温度により異なり、低温程長時間を要す。常温下、特に

0～40℃の場合では24時間から120時間の熟成が必要であるが、液温40～60℃では2～10時間そして液温60～98℃では0.5～3時間の熟成が必要である。

熟成において、熟成の時間が所定の時間より長いと、酸処理活性珪酸の水性コロイド溶液は変質し、増粘・ゲル化する。

次に、水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、樹脂に金属不純物イオンを吸着させ、溶液内より除去する。そして水酸型強塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、添加した酸、又使用したアルカリ金属珪酸塩に含有されていた物質からの陰イオンを樹脂に吸着させ溶液内より除去する。さらに再度水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、溶液内に微量残存するアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンと金属不純物イオンを除去する。以上の処理により、高純度活性珪酸の水性コロイド溶液を得る。

ここで再度水素型強酸性陽イオン交換樹脂で処理を行わないと、溶液内に微量残存するアルカリ

金属イオンとアルカリ土類金属イオンにより高純度活性珪酸の水性コロイド溶液のpHが5～7となり、3時間以内に液はゲル化する。

本発明の(c)工程は(b)工程で得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液に高純度アルカリ金属水酸化物水溶液を加えて、SiO₂として2～6重量%、pH7～8、SiO₂/M₂Oモル比が100～300の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を得る工程である。

上記(a)工程で得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液は3～10時間以内でゲル化し、また、(c)工程で高純度安定化シリカ水性コロイド溶液のSiO₂/M₂Oモル比を300以上に設定するとpHが5～7となり、30時間以内に増粘・ゲル化するので、引きつづく(d)工程での使用は可使時間不足から困難である。しかし、(c)工程によって得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液はゲル化することなく、(d)工程での使用は可能であり、(c)工程終了後30時間以内に(d)工程で使用すれば、(f)工程で得られる反応混合液は小粒子径シリカ粒子

(5~10 m μ)を含まない大粒子径シリカ粒子よりなるシリカゾルとなる。(d)工程での使用する高純度安定化シリカ水性コロイド溶液が(c)工程終了後30時間経過したもの又はpH 8以上、SiO₂/H₂Oモル比が100以下のものの場合、(f)工程で得られる反応混合液は小粒子径シリカ粒子を含み、目的の大きさを持った大粒子径シリカ粒子よりなるシリカゾルとはならない。

本発明の(d)工程は、珪酸の重合反応を起させてシリカの微細な核粒子を析出させた後、この核粒子の周りに更に珪酸を反応沈着させることによりシリカ粒子を成長させ、ほぼ球形の径が揃った20~80 m μ 程度のシリカ粒子を水中に生成せしめる工程であり、この工程で得られた液は、尚未反応珪酸、未成長シリカ粒子等を含有する反応混合液である。この反応混合液は、充分な安定性を欠くものであるから、(d)工程の期間中に濃縮が起らないように保つのが好ましい。

反応温度が沸点以上のときは、水の蒸発が起らないように加圧下に行なうのもよい。

は場合によってはゲル化が起ることもある。(f)工程での酸の添加によって、反応混合液中に存するアルカリを中和して塩を生成せしめると共に、所定粒径のコロイダルシリカの安定化のためのアルカリのみを残存せしめることができる。従って、(f)工程での酸の添加により、この残存アルカリと液中シリカのモル比がSiO₂/H₂Oとして70~150に調節されると共に、(d)工程での濃縮の際に必要な塩をシリカゾル中に共存せしめることができる。

本発明の(g)工程は、(f)工程によって得られた低濃度のシリカゾルを高濃度の安定な製品シリカゾルにするために、微細多孔性膜を通して水と共に、製品シリカゾル中に残存していくはゾルの安定化に妨げとなる量のアルカリ金属イオン及び酸根をも除去するための工程である。(g)工程によって得られたシリカゾルは安定なゾルであるから、そのまま製品として前記各種用途に使用できる他、更にこのゾルには各種の変成を施すこともできる。

また、シリカゾルのシリカ粒子の径については、シリカ粒子を球状粒子とし、比表面積S(m²/g)よ

上記反応温度が90℃以下の場合、シリカ粒子の成長が遅く、目的とした粒径迄成長しない。また反応温度が150℃以上の場合、目的とした粒径となるが、反応容器の耐圧が絶対圧として5.85 atm以上要求されることになり、製造装置の耐高圧構造化は経済的負担が増加して好ましくない。よって反応温度としては、90~150℃が適している。

本発明の(e)工程は、(d)工程で得られた反応混合液中の未反応珪酸及び未成長シリカ粒子を消失せしめるための反応完結工程であり、(d)工程に引き続いて行なわれ、この工程によってシリカの粒径は30~100 m μ にまで成長させることができる。

本発明の(f)工程は、(e)工程で得られた反応混合液から安定なシリカゾルをつくるための工程である。この(f)工程で行なわれる酸の添加をそれに替って(d)工程又は(e)工程で行なったり或いはその中間で行なうと反応混合液の安定性が失なわれ、また充分なシリカ粒子の成長が妨げられたり、或い

り平均粒子径 D_s(m μ)を求める算出式

$$S = 6 \times 10^3 / 密度 \times d = 2720 / D_s \text{ を用いて、 BET法(窒素吸着法)により得られた比表面積より求められる。}$$

更に、シリカゾルのシリカ粒子の径が揃っているか否かは、シリカゾルのシリカの粒子を電子顕微鏡写真に撮影し、写真に映ったシリカ粒子像を画像解析する方法によって行なわれていたが、これによる表示は的確でない。ジャーナルオブケミカルフィジックス(Journal of Chemical Physics)第57巻第11号(1972年12月)第4814頁に記載の準弾性レーザー光散乱法(以下、動的光散乱法という。)により測定される平均粒子径 D_d と粒子径の標準偏差 S_dとの比 S_d/D_dで表わされる変動係数はシリカゾルのシリカ粒子径の分布を表現するのに極めて適し、この値は小さい程度がよく揃っていることを表わす。この変動係数の値で表わすと、従来の製造法で得られた大粒子径シリカゾルの変動係数は0.3近辺又はそれ以上であるが、本発明によるものは、これよりはるかに小さい。

(実施例)

実施例1

(a)工程

JIS 3号珪酸ナトリウム (SiO_2 28.8 重量%, Na_2O 9.47 重量%, Al_2O_3 280 ppm, Fe_2O_3 45 ppm, CaO 46 ppm, MgO 25 ppm) 876 g と超純水 (電気伝導度 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下) 6.124 g とで調製した希釈珪酸ナトリウム水溶液 (SiO_2 3.60 重量%) 7,000 g を水素型陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120B で処理することにより、室温の活性珪酸の水性コロイド溶液 (SiO_2 3.54 重量%, pH 2.78, 電気伝導度 667.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 5,950 g を調製した。

(b)工程

活性珪酸の水性コロイド溶液 5,950 g に試薬特級硝酸 (比重 1.38 : HNO_3 61.3 重量%) 20.2 g を加えて、pHを1.54とし48時間室温で熟成後、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120B で処理後、続いて水酸型強塙基性陰イオン交換樹脂アンバーライト IRA-410 そして再度水素型

調製し、攪拌下加热して水の沸騰還流状態に保った。(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液 4,000 g を上記還流状態にある反応器中の高純度珪酸カリウム水溶液中へ沸騰状態を保ちながら定量ポンプを用いて20時間を要して添加して反応混合液を生成させた。

(e)工程

引き続きこの反応混合液を還流状態に保ちながら2時間加热を続けて反応を完結させ、反応混合液 (SiO_2 3.46 重量%, pH 10.70, 電気伝導度 1,905 $\mu\text{S}/\text{cm}$, K_2O 0.144 重量%, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 37.7) を得た。

(f)工程

次いでこの反応混合液に、試薬特級硫酸と超純水より調製した10重量%硫酸水溶液 35.6 g を還流下 0.5 時間を要して添加した後、引き続き還流下 8 時間熟成することによりシリカゾル (SiO_2 3.43 重量%, pH 9.61, 電気伝導度 2,635 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 硫酸カリウム 1460 ppm, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 8.5) を得た。このシリカゾルのシリカ粒子径を BET 法に

強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120B で処理し、室温の高純度活性珪酸の水性コロイド溶液 (SiO_2 3.52 重量%, pH 4.38, 電気伝導度 27.20 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Al_2O_3 0.25 ppm, Fe_2O_3 0.19 ppm, CaO 0.08 ppm, MgO 0.02 ppm) 5,030 g を得た。

(c)工程

直ちに得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液 4206 g に試薬特級水酸化カリウムと超純水より調製した 10 重量% 水酸化カリウム水溶液 (K_2O 8.40 重量%) 19.6 g を加えて、室温の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液 (SiO_2 3.50 重量%, pH 7.36, 電気伝導度 566.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, K_2O 0.0389 重量%, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 14.1) を得た。

(d)工程

攪拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた 5 L のガラス製反応器に、(a)工程で得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液 254.6 g と 10 重量% 水酸化カリウム水溶液 55.4 g を投入して、高純度珪酸カリウム水溶液 (SiO_2 3.01 重量%, K_2O 1.50 重量%, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 3.01) 310 g を

より測定したところ 4.4 m μ であった。

(e)工程

次いで、このシリカゾルをポリサルボン製管状限外濾過膜を使用した市販工業製品の限外濾過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度約 4.0 重量% となるまで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であった。

得られた高純度の高濃度シリカゾルは測定の結果、 SiO_2 濃度 40.1 重量%, pH 9.35, 電気伝導度 4,230 $\mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{SiO}_2/\text{全アルカリ K}_2\text{O}$ モル比 79, $\text{SiO}_2/\text{滴定法 K}_2\text{O}$ モル比 41.0, 硫酸カリウム濃度 1620 ppm, Al_2O_3 濃度 2.8 ppm, Fe_2O_3 濃度 2.2 ppm, CaO 濃度 0.9 ppm, MgO 濃度 0.2 ppm, BET 法による粒子径 4.4 m μ 、米国コールター社製の製品名 Coulter N4P の装置を用いた動的光散乱法による粒径の変動係数の値は 0.154, 25 °C の粘度 3.3 c.p. であり、更に安定性について試験したところ、60 °C 1ヶ月の保存後でも、また室温で1年の保存後にも粘度の変化が全く認められなかった。

実施例2

(a)工程～(c)工程

実施例1と同様に(a)工程、(b)工程及び(c)工程を行ない室温の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液(SiO_2 3.54重量%、pH 7.24、電気伝導度 516.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 K_2O 0.0359重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 155、 Al_2O_3 0.25ppm、 Fe_2O_3 0.18 ppm、 CaO 0.08 ppm、 MgO 0.02 ppm) 4375gを得た。

(d)工程

攪拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた5lのガラス製反応器に、試薬特級水酸化カリウムと超純水より調製した10重量%水酸化カリウム水溶液53.6gと超純水256.4gを投入して、高純度水酸化カリウム水溶液(SiO_2 0重量%、 K_2O 1.45重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比0) 310gを調製し、攪拌下加熱して水の沸騰還流状態に保った。(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液4.147gを上記還流状態にある反応器中の高純度水酸化カリウム水溶液中へ沸騰状態を保ちながら定量ポンプを用いて20時間を要して反応混

まで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であった。

得られた高純度の高濃度シリカゾルは測定の結果、 SiO_2 濃度40.4重量%、pH 9.47、電気伝導度4,380 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{全アルカリK}_2\text{O}$ モル比7.5、 $\text{SiO}_2/\text{滴定法K}_2\text{O}$ モル比322、硫酸カリウム濃度1760ppm、 Al_2O_3 濃度2.9ppm、 Fe_2O_3 濃度2.1 ppm、 CaO 濃度0.9ppm、 MgO 濃度0.2ppm、BET法による粒子径40m μ 、実施例1に記載の装置を用いた動的光散乱法による粒子の変動係数0.174、25℃の粘度3.3 c.p.であり、更に安定性について試験したところ、60℃1ヶ月の保存後でも、又室温で1年の保存後にも粘度の変化が全く認められなかった。

実施例3

(a)工程～(c)工程

実施例1と同様に(a)工程、(b)工程及び(c)工程を行ない室温の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液(SiO_2 3.56重量%、pH 7.64、電気伝導度541.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 K_2O 0.0373重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル

合液を生成させた。

(e)工程

引き続きこの反応混合液を還流状態に保ちながら2時間加熱を続けて反応を完結させ、反応混合液(SiO_2 3.29重量%、pH 10.81、電気伝導度1,846 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 K_2O 0.134重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比38.5)を得た。

(f)工程

次いでこの反応混合液に、試薬特級硫酸と超純水より調製した10重量%硫酸水溶液33.8gを還流下0.5時間を要して添加した後、引き続き還流下8時間熟成することによりシリカゾル(SiO_2 3.27重量%、pH 9.90、電気伝導度2,600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、硫酸カリウム1350ppm、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比8.5)を得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をBET法により測定したところ40m μ であった。

(g)工程

次いで、このシリカゾルをポリサルホン製管状限外滲過膜を使用した市販工業製品の限外滲過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度約40重量%となる

比150、 Al_2O_3 0.25ppm、 Fe_2O_3 0.18ppm、 CaO 0.08ppm、 MgO 0.02ppm) 4,200gを得た。

(h)工程

上記とは別に、(g)工程より得た高純度活性珪酸の水性コロイド溶液に、試薬特級水酸化カリウムと超純水より調製した10%水酸化カリウム水溶液を加えて、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比が3.90となる高純度珪酸カリウム水溶液を調製した。調製した高純度珪酸カリウム水溶液は回転式蒸発器を用いて50℃で SiO_2 濃度20重量%まで減圧濃縮を行ない高濃度高純度珪酸カリウム(SiO_2 20.0重量%、 K_2O 8.05重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比3.90、 Al_2O_3 1.4ppm、 Fe_2O_3 1.0ppm、 CaO 0.4ppm、 MgO 0.1ppm)を得た。

攪拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた5lのガラス製反応器に、上記の高濃度高純度珪酸カリウム56.0gと超純水254.0gを投入して、高純度珪酸カリウム水溶液(SiO_2 3.61重量%、 K_2O 1.45重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比3.90) 310gを調製し、攪拌下加熱して水の沸騰還流状態に保

った。

(c) 工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液4,000gを上記還流状態にある反応器中の高純度珪酸カリウム水溶液中へ沸騰状態を保ちながら定量ポンプを用いて20時間を要して反応混合物を生成させた。

(e) 工程

引き続きこの反応混合液を還流状態に保ちながら2時間加熱を続けて反応を完結させ、反応混合液 (SiO_2 : 3.56重量%, pH 10.87, 電気伝導度 1,920 $\mu\text{S}/\text{cm}$, K_2O 0.140重量%, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 39.9)を得た。

(f) 工程

次いでこの反応混合液に、試薬特級硫酸と超純水より調製した10重量%硫酸水溶液 32.9gを還流下0.5時間を要して添加した後、引き続き還流下8時間熟成することによりシリカゾル (SiO_2 : 3.54重量%, pH 9.98, 電気伝導度 2,710 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 硫酸カリウム1360ppm, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 85)を得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をBET法に

(a) 工程～(c) 工程

実施例1と同様にa工程を行ない、次にb工程において使用するアルカリ金属水酸化物水溶液に試薬特級水酸化ナトリウムと超純水より調製した10重量%水酸化ナトリウム水溶液 (Na_2O 7.75重量%)を使用して、室温の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液 (SiO_2 : 3.39重量%, pH 7.65, 電気伝導度397.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Na_2O 0.0261重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 134, Al_2O_3 0.25ppm, Fe_2O_3 0.18ppm, CaO 0.08ppm, MgO 0.02ppm) 4235gを得た。

(d) 工程

攪拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた5Lのガラス製反応器に、(a)工程で得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液254.6gと10重量%水酸化ナトリウム水溶液39.6gと超純水15.8gを投入して、高純度珪酸ナトリウム水溶液 (SiO_2 : 2.81重量%, Na_2O 0.987重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 2.93) 310gを調製し、攪拌下加熱して水の沸騰状態に保った。(c)工程で得られた

より測定したところ50m μ であった。

(g) 工程

次いで、このシリカゾルをポリサルホン製管状限外濾過膜を使用した市販工業製品の限外濾過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度約40重量%となるまで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であった。

得られた高純度の高濃度シリカゾルは測定の結果、 SiO_2 濃度40.4重量%, pH 9.45, 電気伝導度 3,840 $\mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{SiO}_2/\text{全アルカリK}_2\text{O}$ モル比 81, $\text{SiO}_2/\text{滴定法K}_2\text{O}$ モル比 419, 硫酸カリウム濃度1,420ppm, Al_2O_3 濃度2.9ppm, Fe_2O_3 濃度 2.1ppm, CaO 濃度 0.9ppm, MgO 濃度 0.2ppm, BET法による粒子径50m μ 。実施例1に記載の装置を用いた動的光散乱法による粒子の変動係数0.187, 25℃の粘度3.3c.p.であり、更に安定性について試験したところ、60℃1ヶ月の保存後でも、また室温で1年の保存後にも粘度の変化がなかった。

実施例4

高純度安定化シリカ水性コロイド溶液4,000gを上記還流状態を保ちながら定量ポンプを用いて20時間を要して添加して反応混合液を生成させた。

(e) 工程

引き続きこの反応混合液を還流状態に保ちながら2時間加熱を続けて反応を完結させ、反応混合液 (SiO_2 : 3.35重量%, pH 10.76, 電気伝導度 1,675 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Na_2O 0.096重量%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比36.0)を得た。

(f) 工程

次いでこの反応混合液に、試薬特級硫酸と超純水より調製した10重量%硫酸水溶液37.4gを還流下0.5時間を要して添加した後、引き続き還流下8時間熟成することによりシリカゾル (SiO_2 : 3.32重量%, pH 9.98, 電気伝導度2,380 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 硫酸ナトリウム1260ppm, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比85)を得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をBET法により測定したところ31m μ であった。

(g) 工程

次いで、このシリカゾルをポリサルホン製管状

限外通過膜を使用した市販工業製品の限外通過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度約 4.0 重量%となるまで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であった。

得られた高純度の高濃度シリカゾルは測定の結果、 SiO_2 濃度 4.0.1 重量%、pH 9.43、電気伝導度 4,430 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{全アルカリNa}_2\text{O}$ モル比 80、 $\text{SiO}_2/\text{滴定法Na}_2\text{O}$ モル比 2.23、硫酸ナトリウム濃度 1490 ppm、 Al_2O_3 濃度 2.8 ppm、 Fe_2O_3 濃度 2.2 ppm、 CaO 濃度 0.9 ppm、 MgO 濃度 0.2 ppm、BET 法による粒子径 31 m μ 。実施例 1 に記載の装置を用いた動的光散乱法による粒子の変動係数 0.174、25℃の粘度 3.3 c.p. であり、更に安定性について試験したところ、60℃ 1ヶ月の保存後でも、また室温で 1 年の保存後にも粘度の変化がなかった。

比較例

(a) 工程

実施例 1 と同様に(a)工程を行ない室温の高純度活性珪酸の水性コロイド溶液 (SiO_2 3.52 重量%、

継続は不可能となった。

実施例 5

実施例 3 の(c)工程と同様にして得られた室温の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を室温で 30 時間放置したものを使用して、実施例 3 の(d)、(e) 及び(f)工程を行ったところ、得られたシリカゾルのシリカ粒子径は BET 法による測定の結果 28 m μ であった。このシリカゾルを透過型電子顕微鏡を用いて、観察したところ実施例 1 ~ 4 には見られなかった 5 ~ 10 m μ の小粒子径シリカ粒子が数多く存在することがわかった。

実施例 6

(a) 工程 ~ (c) 工程

実施例 1 と同様に(a)工程、(b)工程及び(c)工程を行ない室温の高純度安定化シリカ水性コロイド溶液 (SiO_2 3.75 重量%、pH 7.40、電気伝導度 519.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 K_2O 0.0357 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 157、 Al_2O_3 0.25 ppm、 Fe_2O_3 0.18 ppm、 CaO 0.08 ppm、 MgO 0.02 ppm) 4360 g を得た。

(d) 工程

pH 4.36、電気伝導度 27.30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 Al_2O_3 0.25 ppm、 Fe_2O_3 0.19 ppm、 CaO 0.08 ppm、 MgO 0.02 ppm) 4,800 g を得た。

(b) 工程及び(c)工程は省かれた。

(d) 工程

搅拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた 5 l のガラス製反応器に、(a)工程で得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液 254.6 g と 1.0 重量% 水酸化カリウム水溶液 55.4 g を投入して、高純度珪酸カリウム水溶液 (SiO_2 3.01 重量%、 K_2O 1.50 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 3.01) 310 g を調製し、搅拌下加熱して水の沸騰状態に保った。(a)工程で得られた高純度活性珪酸の水性コロイド溶液 4,000 g を上記還流状態にある反応器中の高純度珪酸エリウム水溶液中へ沸騰状態を保ちながら定量ポンプを用いて添加したところ、4 時間経過すると高純度活性珪酸の水性コロイド溶液は粘度が上昇して、定量ポンプによる添加は不可能となつた。また 6 時間経過すると、高純度活性珪酸の水性コロイド溶液はゲル化した。よって(d)工程の

搅拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた 5 l のガラス製反応器に、実施例 3 で作成した高濃度高純度珪酸カリウム溶液 (SiO_2 20.0 重量%、 K_2O 8.05 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 3.90、 Al_2O_3 1.4 ppm、 Fe_2O_3 1.0 ppm、 CaO 0.4 ppm、 MgO 0.1 ppm) を 4.0.0 g と実施例 3 の(d)工程終了により得た高純度大粒子径シリカゾル (SiO_2 40.4 %、pH 9.45、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 419、 Al_2O_3 2.9 ppm、 Fe_2O_3 2.1 ppm、 CaO 0.9 ppm、 MgO 0.2 ppm、BET 法による粒子径 50 m μ) 136.0 g と超純水 1464.0 g を投入して、混合液 (SiO_2 3.84 重量%、 K_2O 0.206 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 29.2) 1640 g を調製し、搅拌下加熱して水の沸騰還流状態に保った。次いで、上記(c)工程で得られた高純度安定化シリカ水性コロイド溶液 2,640 g を上記還流状態にある反応器中の混合液中へ沸騰状態を保ちながら定量ポンプを用いて 1.2 時間を要して加え、反応混合液を生成させた。

(e) 工程

引き続きこの反応混合液を還流状態に保ちなが

ら2時間加熱を続けて反応を完結させ、反応混合液 (SiO_2 3.67重量%、pH 10.82、電気伝導度 1,695 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 K_2O 0.101重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 57.1) を得た。

(d)工程

次いでこの反応混合液に、試薬特級硫酸と超純水より調製した10重量%硫酸水溶液 25.6 g を還流下0.5時間を要して添加した後、引き続ぎ還流下8時間熟成することによりシリカゾル (SiO_2 3.65重量%、pH 10.10、電気伝導度 2.255 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、硫酸カリウム 1055 ppm、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比 133) を得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をBET法により測定したところ、70 m μ であった。

(e)工程

次いで、このシリカゾルをポリサルボン製管状限外濾過膜を使用した市販工業製品の限外濾過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度約40重量%となるまで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であった。

得られた高純度の高濃度シリカゾルは測定の結果

- 1) SiO_2 濃度…重量法
- 2) 全アルカリ K_2O 及び Na_2O 濃度…フッ酸処理後、原子吸光法
- 3) K_2O 濃度及び滴定法 K_2O 濃度…中和滴定法 (メチルオレンジ指示薬)
 Na_2O 濃度及び滴定法 Na_2O 濃度…同上
- 4) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 及び MgO 濃度…フッ酸処理後、ICP発光分析法
- 5) pH…室温下での測定値であり、電気伝導度は25℃での測定値である。

(発明の効果)

上記の如く、貯蔵安定性の悪い高純度活性珪酸の水性コロイド溶液にアルカリ金属水酸化物水溶液を添加することにより貯蔵安定性の良い高純度安定化シリカ水性コロイド溶液を生成せしめた後、高純度アルカリ金属塩水溶液と高純度安定化シリカ水性コロイド溶液より、新規に30 m μ 以上の高純度大粒子径シリカゾルの効率的製造法を確立した。

更に、本発明の方法によって得られた高純度の

果、 SiO_2 濃度 4.0.4重量%、pH 9.6.5、電気伝導度 2,620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SiO_2 /全アルカリ K_2O モル比 1.1.5、 SiO_2 /滴定法 K_2O モル比 6.7.4、硫酸カリウム濃度 940 ppm、 Al_2O_3 濃度 2.8 ppm、 Fe_2O_3 濃度 2.0 ppm、 CaO 濃度 0.9 ppm、 MgO 濃度 0.2 ppm、BET法による粒子径 70 m μ 。実施例1に記載の装置を用いた動的光散乱法による粒子の変動係数 0.182、25℃の粘度 3.0 c.p. であり、更に安定性について試験したところ、60℃1ヶ月の保存後でも、また室温で1年の保存後にも粘度の変化がなかった。

この実施例の如く、(d)工程において、(d)工程で得られたゾルと(e)工程で得られる高純度安定化水性コロイド溶液と高純度アルカリ金属水酸化物又は高純度アルカリ金属珪酸塩の水溶液とを $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比 6.0～1.00となるまで 9.0～1.50℃で混合すると、更にシリカゾルの粒子径を増大させることができる。

尚、実施例及び比較例での化学組成の分析方法は下記の通りである。

高濃度大粒子径シリカゾルは、極めて安定であり、これに更にアルカリ金属水酸化物、アンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、水溶性アミン等を加えることによりpH 1.0以上の強アルカリ性の安定なゾルも得られ、また、陽イオン交換樹脂で処理することによりpH 4以下の安定なゾルも得られる。これらのゾルを混合することによりpH 4～8.5の安定なゾルを得ることもできる。

このように種々に変成させたシリカゾルも、大粒子径でありながらしかもその径が揃っていて高純度かつ高濃度であるために、前記用途の他各種の用途に更に性能を向上させ得るゾルとして極めて有用である。

特許出願人 日産化学工業株式会社

Original document

PRODUCTION OF HIGH-PURITY SILICA SOL OF LARGE PARTICLE SIZE

Patent number: JP63285112
Publication date: 1988-11-22
Inventor: WATABE YOSHITANE; ANDO MIKIO; KAGAMIYA TSUTOMU
Applicant: NISSAN CHEMICAL IND LTD
Classification:
- international: C01B33/143; C01B33/00; (IPC1-7): C01B33/141
- european:
Application number: JP19870119585 19870515
Priority number(s): JP19870119585 19870515

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63285112

PURPOSE: To enable low-cost production of high-purity silica sol of large particle sizes, by preparing an aqueous colloidal solution of active silicic acid of high purity from an aqueous alkali metal silicate, allowing the solution to react with an alkali metal hydroxide solution to form a stabilized aqueous silica colloidal solution of high purity and using the product as a starting material. CONSTITUTION: An aqueous colloidal solution of activated silicic acid is prepared by removing alkali metal ions from an aqueous metal silicate solution of 2-6% SiO₂ content. The product is used as a starting material to effect treatment with an ion-exchange resin to give an aqueous colloidal solution of activated silicic acid of high purity. The high-purity colloid is combined with an aqueous alkali metal hydroxide of high purity to form a stabilized aqueous colloidal solution of silica of high purity, then an aqueous solution of alkali hydroxide of high purity is added thereto. Further, the stabilized aqueous colloidal solution of silica of high purity is added thereto, thoroughly stirred at 90-150 deg.C and aged after an acid added in an amount of 40-90% based on the equivalent of the alkali. The resultant silica sol is concentrated to give silica sol of large particle sizes and reduced contents of Al and Fe.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide